



(10) **DE 10 2011 120 191 A1** 2013.06.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 120 191.6**

(22) Anmeldetag: **05.12.2011**

(43) Offenlegungstag: **06.06.2013**

(51) Int Cl.: **C01B 25/163** (2012.01)

C08K 3/10 (2012.01)

C08K 3/32 (2012.01)

C08L 67/00 (2012.01)

C08L 77/00 (2012.01)

(71) Anmelder:

Clariant International Ltd., MuttENZ, CH

(74) Vertreter:

**Mikulecky, Klaus, Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., 60326,
Frankfurt, DE**

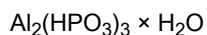
(72) Erfinder:

**Bauer, Harald, Dr., 50170, Kerpen, DE; Hörold,
Sebastian, Dr., 86420, Diedorf, DE; Sicken, Martin,
Dr., 51149, Köln, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen, enthaltend 80 bis 99,898 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I)



(I)

worin x 0 bis 4 bedeutet,
0,1 bis 10 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,002 bis 10 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen; ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

[0002] Nach dem Stand der Technik sind reine Aluminiumphosphite bekannt. Diese sind mikroporöse Verbindungen ähnlich Zeolithen, in denen Aluminium-Ionen und Phosphit-Ionen ein dreidimensionales Netzwerk von mehrgliedrigen Ringen bilden. Sie können Kristallwasser enthalten oder unter Verlust der Kristallstruktur Kristallwasser abgeben und damit Anhydrate bilden. Üblicherweise werden sie durch hydrothermale Kristallisation hergestellt, d. h. oberhalb des Siedepunktes von Wasser unter dessen Eigendruck.

[0003] Als Rohstoffe dienen dabei Aluminiumquellen wie z. B. leichtlösliche Aluminiumsalze, als Phosphorquellen werden Alkaliphosphit oder phosphorige Säure eingesetzt.

[0004] Zur Erleichterung der Kristallisation (Yang. Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong (2006) 22 (Suppl.), 79–81) werden Polystickstoffverbindungen als strukturdirigierende Agenzien – auch Template genannt – zugesetzt. Nachteilig ist, dass Template die Thermostabilität des Produktes herabsetzen können. Nachteilig ist auch, dass leichtlösliche Aluminiumsalze und Alkaliphosphite das Entfernen der zwangsläufig anfallenden Alkalisalze erfordern.

[0005] Weiterhin sind Mischungen von Aluminiumphosphit und Aluminiumoxid bzw. Aluminiumhydroxid bekannt.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen zur Verfügung zu stellen, die frei von Templaten sind. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das ohne die Template und ohne die Verwendung von leichtlöslichen Aluminium- bzw. Phosphitsalzen auskommt.

[0007] Es wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen als Synergisten zu Flammenschutzmitteln verwendbar sind. Diese Flammenschutzmittelsynergisten müssen selbst nicht flammenschutzaktiv sein, können aber die Wirksamkeit von Flammenschutzmitteln wesentlich steigern. Diese Flammenschutzmittelsynergisten werden zusammen mit den Flammenschutzmitteln und weiteren Polymeradditiven durch Kneten und Extrusion mit dem flammgeschützenden Polymer vermischt. Das entstehende Polymergemisch ist dann flammgeschützt. Diese Verarbeitung geschieht bei Temperaturen, bei denen das Polymer geschmolzen vorliegt und die für kurze Zeit 320°C deutlich überschreiten können. Synergisten müssen diese Temperaturen unzersetzt überstehen können, um ihre Wirkung beizubehalten. Überraschend wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen deutlich thermostabiler als reine Aluminiumphosphite sind.

[0008] Weiterhin sind nach dem Stand der Technik Aluminiumphosphithydrate bekannt. Nachteilig ist die bei Erhitzung eintretende Wasserabspaltung. Letztere schadet bei der Verarbeitung des Synergisten zum flammgeschützten Polymer. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen gelöst, da diese weitgehend kristallwasserfrei sind.

[0009] Die Erfindung betrifft daher Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen, enthaltend
80 bis 99,898 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I)



worin x 0 bis 4 bedeutet,
0,1 bis 10 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,002 bis 10 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

[0010] Bevorzugt sind Mischungen, enthaltend
88 bis 99,79 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I),
worin x 0 bis 4 bedeutet,
0,2 bis 5 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und

0,01 bis 7 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

[0011] Besonders bevorzugt sind Mischungen, enthaltend 94 bis 99,4 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I), worin x 0 bis 0,1 bedeutet, 0,3 bis 3 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und 0,3 bis 3 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

[0012] Bevorzugt handelt es sich bei den schwerlöslichen Aluminiumsalzen um Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydroxychlorid, Polyaluminiumhydroxyverbindungen, Aluminiumcarbonate, Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), Dihydroxyaluminiumnatriumcarbonat ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), Aluminiumoxide, Aluminiumoxid-Hydrat, gemischte Aluminiumoxidhydroxide, basisches Aluminiumsulfat und/oder Alunit.

[0013] Bevorzugt handelt es sich bei den Fremdionen um Chloride, komplexe Chloride, Bromide; um Hydroxide, Peroxide, Peroxidhydrate, Sulfite, Sulfate, Sulfathydrate, saure Sulfate, Hydrogensulfate, Peroxosulfate, Peroxodisulfate; um Nitrate; um Carbonate, Percarbonate, Stannate; um Borate, Perborate, Perborathydrate; um Formiate, Acetate, Propionate, Lactate und/oder Ascorbate und/oder um Kationen der Elemente Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Pb, Sn, Cu, Zn, La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co und/oder Ni.

[0014] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verhältnis 2,5 bis 3,5 mol einer nichtsalzartigen Phosphorquelle mit 2 mol schwerlöslichem Aluminiumsalz in Gegenwart einer Hilfssäure bei 50 bis 180°C in einem Lösungsmittel und einer Feststoffkonzentration von 2 bis 60% kristallisiert.

[0015] Bevorzugt handelt es sich bei den schwerlöslichen Aluminiumsalzen um Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydroxychlorid, Polyaluminiumhydroxyverbindungen, Aluminiumcarbonate, Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), Dihydroxyaluminiumnatriumcarbonat ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), Aluminiumoxide, Aluminiumoxid-Hydrat, gemischte Aluminiumoxidhydroxide, basisches Aluminiumsulfat und/oder Alunit und bei der nichtsalzartigen Phosphorquelle um phosphorige Säure, Phosphortrioxid, Phosphortrichlorid und/oder Hypophosphit.

[0016] Bevorzugt handelt es sich bei der Hilfssäure um Salzsäure, hypochlorige Säure, chlorige Säure, Chlorsäure, Bromwasserstoff, Flusssäure, Jodwasserstoff, Periodsäure, Perchlorsäure, Schwefelsäure, Hydrogensulfat, schweflige Säure, Hydrogensulfite, Peroxoschwefelsäure, Peroxodischwefelsäure; Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Peroxophosphorsäure, hypophosphorige Säure, Kohlensäure, Kieselsäure, Hexafluorkieselsäure, Borsäure und/oder Carbonsäuren.

[0017] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, in Elektronikanwendungen.

[0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Flammenschutzmittel, insbesondere Flammenschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammenschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammenschutzmittel für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung sowie als Synergist und als Synergist in Flammenschutzmittel-Mischungen.

[0019] Die Erfindung betrifft auch flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

[0020] Die Erfindung betrifft ebenfalls flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% einer Flammenschutzmittel-Mischung, welche 0,1 bis 50 Gew.-% Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 und 50 bis 99,9 Gew.-% Flammenschutzmittel enthält, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

[0021] Bevorzugt handelt es sich bei dem Flammenschutzmittel in der vorgenannten Verwendung um Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze und/oder um Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemischen davon; um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000; um Benzoguanamin, Tris (hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin; um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydroxalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Mang-anhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat und/oder Zinkstannat.

[0022] Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Flammenschutzmittel in der vorgenannten Verwendung um Melam, Melem, Melon, Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder Melempolyphosphat und/oder gemischte Polysalze davon und/oder um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat.

[0023] Bevorzugt handelt es sich bei dem Flammenschutzmittel in der vorgenannten Verwendung auch um Aluminiumhypophosphit, Zinkhypophosphit, Calciumhypophosphit, Natriumphosphit, Monophenylphosphinsäure und deren Salze, Mischungen von Dialkylphosphinsäuren und deren Salze und Monoalkylphosphinsäuren und deren Salze, 2-Carboxyethyl-alkylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-arylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-phenylphosphinsäure und deren Salze, Oxa-10-phosphaphenanthrene (DOPO) und dessen Salze und Addukte an para-Benzochinon bzw. Itaconsäure und deren Salze.

[0024] Bevorzugt bedeutet x auch 0,01 bis 0,1.

[0025] Erfindungsgemäße Mischungen von Aluminiumphosphit und schwerlöslichen Aluminiumsalzen entstehen bei der Kristallisation als Zwangskristallisat. Bevorzugt bilden die schwerlöslichen Aluminiumsalze den Kern der kristallisierten Körner im Sinne von Kern-Schale-Kristallisaten. Aluminiumphosphit bildet die Schale. Bevorzugt enthält das Aluminiumphosphit Fremdionen. Die Fremdionen sind chemisch in das Aluminiumphosphit gebunden und über Reinigungsverfahren nicht entfernbar. Sie unterscheiden sich damit auch von reinen physikalischen Mischungen, in denen die vorgenannten Komponenten nebeneinander vorliegen und ggf. getrennt werden können. Dies ist bei den erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nicht der Fall.

[0026] Bevorzugte Fremdionen sind Na, K, Ca, Mg.

[0027] Bevorzugte Fremdionen sind auch Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der siebten Hauptgruppe, wie Chloride, komplexe Chloride, Bromide, Chlorate und Perchlorate.

[0028] Bevorzugte Fremdionen sind Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der sechsten Hauptgruppe, wie Hydroxide, Peroxide, Peroxidhydrate, Sulfite, Sulfate, Sulfathydrate, Hydrogensulfate, Peroxosulfate und Peroxodisulfate.

[0029] Bevorzugte Fremdionen sind Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der fünften Hauptgruppe, wie Hydrogenphosphite, Phosphite, Hypophosphit, Phosphat, Hydrogenphosphat und Dihydrogenphosphat.

[0030] Bevorzugte Fremdionen sind Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der vierten Hauptgruppe, wie Carbonate, Percarbonate und Stannate.

[0031] Bevorzugte Fremdionen sind Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der dritten Hauptgruppe, wie Borate, Perborate und Perborathydrate.

- [0032]** Bevorzugte Fremdionen, wie Anionen von Carbonsäuren sind Formiate, Acetate, Propionate, Lactate, Ascorbate und Tartrate.
- [0033]** Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen eine Teilchengröße von 0,1 bis 1000 µm und eine Schüttdichte von 80 bis 800 g/l, besonders bevorzugt von 200 bis 700 g/l auf.
- [0034]** Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen L-Farbwerte von 85 bis 99,9, besonders bevorzugt von 90 bis 98 auf.
- [0035]** Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen a-Farbwerte von -4 bis +9, besonders bevorzugt -2 bis +6, auf.
- [0036]** Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen b-Farbwerte von -2 bis +6, besonders bevorzugt -1 bis +3, auf.
- [0037]** Die Farbwerte werden im System nach Hunter (CIE-LAB-System, Commission Internationale d'Eclairage) angegeben. L-Werte gehen von 0 (schwarz) bis 100 (weiß), a-Werte von -a (grün) bis +a (rot) und b-Werte von -b (blau) bis +b (gelb).
- [0038]** Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Aluminiumquelle, bevorzugt sind dies schwerlösliche Aluminiumsalze, wie oben beschrieben, und eine nichtsalzartige Phosphorquelle in Gegenwart einer Hilfssäure kristallisiert. Fakultativ kann die Hilfssäure mit Stickstofffreier Base neutralisiert werden.
- [0039]** Bevorzugte nichtsalzartige Phosphorquellen sind Phosphorige Säure oder Vorstufen, die unter den Bedingungen des Verfahrens Phosphitionen bilden können, z. B. Phosphortrioxid (P_2O_6), das unter Hydrolyse phosphorige Säure bilden kann, Phosphortrichlorid oder Hypophosphit, das durch Oxidation in Phosphit umgewandelt werden kann.
- [0040]** Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die Verwendung von Templaten, die das Abwasser belasten oder aufwendig entfernt werden müssen oder beim Verbleib im Produkt die thermische Stabilität verschlechtern können.
- [0041]** Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet auch die Verwendung von leichtlöslichen Aluminiumsalzen bzw. Phosphitsalzen, es werden stattdessen schwerlösliche Aluminiumsalze und nicht salzartige Phosphorquellen eingesetzt. Nachteilig ist hierbei eigentlich die unzureichende Umsetzung, da das schwerlösliche Aluminiumphosphit auf dem Rohstoff schalenförmig aufkristallisiert und so den Reaktionsfortschritt verhindert.
- [0042]** Überraschenderweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren dagegen den vollständigen Umsatz aller Edukte durch vollständiges oder partielles Auflösen der unlöslichen Aluminiumquelle. Das gelöste Aluminium kann mit der Phosphorquelle auskristallisieren. Partielles Auflösen erfolgt mit katalytischen bzw. unterstöchiometrischen Mengen von Hilfssäure. Dadurch werden weniger Rohstoffe (Säure) verbraucht und weniger Abfallstoffe (Salze) freigesetzt, als wenn die phosphorige Säure im Überschuss eingesetzt würde, um den gleichen Effekt zu erzielen.
- [0043]** Bevorzugte Hilfssäuren sind Säuren und Oxosäuren der Elemente der 7. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, der 6. Hauptgruppe, der 5. Hauptgruppe, der 4. Hauptgruppe oder Carbonsäuren.
- [0044]** Besonders geeignet sind Salzsäure, Flusssäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure und Weinsäure.
- [0045]** Bevorzugt wird die Hilfssäure selbst dann mit unterstöchiometrischen Mengen Base neutralisiert.
- [0046]** Bevorzugte Basen hierfür sind Alkali- und Erdalkalihydroxide wie z. B. Natronlauge und Kalilauge unterschiedlicher Konzentrationen, Kalkmilch, gelöschter Kalk und/oder Barytwasser.

[0047] Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind Temperaturen von 0 bis 300°C, besonders bevorzugt von 50 bis 170°C und Reaktionszeiten von 10^{-7} bis 10^2 h. Der Druck kann sich zwischen 1 bis 200 MPa (= 0,00001 bis 200 bar), bevorzugt zwischen 10 Pa bis 10 MPa bewegen.

[0048] Bevorzugt ist ein Energieeintrag von 0,083 bis 10 kW/m³, besonders bevorzugt 0,33–1,65 kW/m³.

[0049] Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und protische organische Lösungsmittel, insbesondere Ethanol, Methanol und Propanol.

[0050] Eine bevorzugte Reaktionsführung ist, die Aluminiumquelle, Phosphorquelle und die Hilfssäure vorzulegen und nach der Kristallisation die stickstofffreie Base nachzudosieren.

[0051] Eine bevorzugte Reaktionsführung ist die Aluminiumquelle und die Phosphorquelle vorzulegen und die Hilfssäure bei der Kristallisation zuzudosieren.

[0052] Eine bevorzugte Reaktionsführung ist die Aluminiumquelle und Phosphorquelle vorzulegen, Hilfssäure bei der Kristallisation zuzudosieren und stickstofffreie Base nach der Kristallisation nachzudosieren.

[0053] Bevorzugter pH-Wert bei der Kristallisation ist 0 bis 7, besonders bevorzugt 0,5 bis 6 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 5. Der verwendete pH-Wert bei der Kristallisation kann sich auf die thermische Stabilität der erfindungsgemäßen Aluminiumphosphit-Mischungen auswirken.

[0054] Die Reaktionsführung bestimmt die Konzentrationen der Reaktionspartner bei der Kristallisation. Dadurch werden beispielsweise Teilchengrößen und thermische Stabilität der Produkte bestimmt.

[0055] Bevorzugte Feststoffkonzentration ist 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

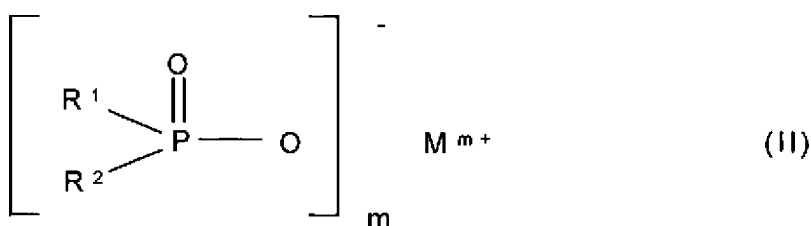
[0056] Bevorzugtes Verhältnis von Hilfssäure zu Phosphorquelle ist 0,1 bis 50 mol-% per mol Phosphor, besonders bevorzugt 1 bis 20 mol-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 mol-%.

[0057] Bevorzugtes Verhältnis von Stickstofffreier Base zu Phosphorquelle ist 0,1 bis 70 mol-% per mol Phosphor, besonders bevorzugt 1 bis 40 mol-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 30 mol-%.

[0058] Bevorzugtes Verhältnis von Phosphorquelle zur Aluminiumquelle ist 3 mol/1 mol bis 1 mol/3 mol, besonders bevorzugt 2,5 mol/2 mol bis 3,5 mol/2 mol.

[0059] Bevorzugt ist die Verwendung der Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen als Flammschutzmittelsynergist.

[0060] Bevorzugte Dialkylphosphinsäuren oder deren Salze sind solche der Formel (II)



worin

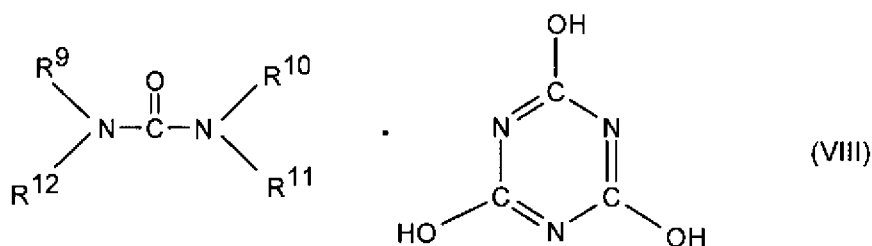
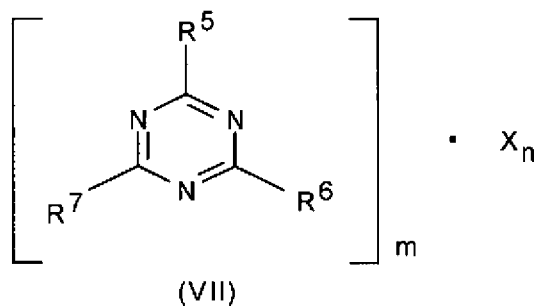
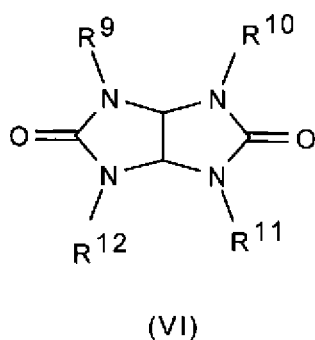
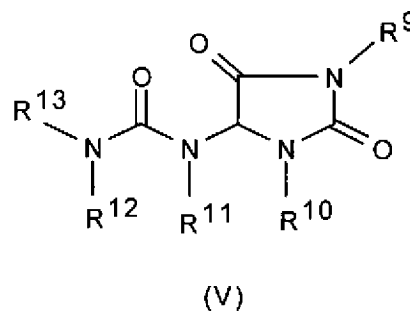
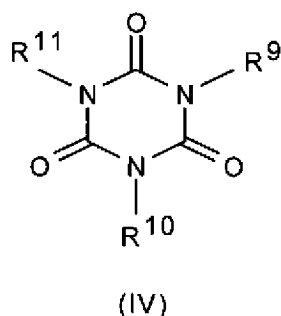
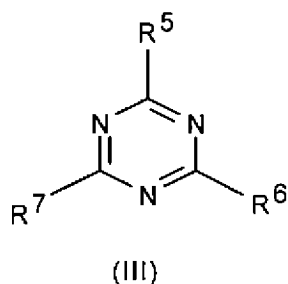
R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, H und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4 bedeuten.

[0061] Bevorzugte Dialkylphosphinsäure-Salze sind Aluminiumtrisdiethylphosphinat, Aluminiumtrimethylethylphosphinat, Titanylbisdiethylphosphinat, Titantetrakisdiethylphosphinat, Titanylbismethylethylphosphinat, Titantetrakisethylethylphosphinat, Zinkbisdiethylphosphinat, Zinkbismethylethylphosphinat und Mischungen davon.

[0062] Geeignet als weitere Flammenschutzmittel sind auch bestimmte stickstoffhaltigen Verbindungen (DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727). Bevorzugt handelt es sich dabei um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon



worin

R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl, -OR⁸ und -N(R⁸)R⁹, sowie N-alcyclisch oder N-aromatisch,

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C₆-C₁₂-Aryl oder Arylalkyl,

R⁹ bis R¹³ die gleichen Gruppen wie R⁸ sowie -O-R⁸,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können,

bedeuten; oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren.

[0063] Die verbleibende Feuchte der erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen beträgt 0,01 bis 9%, bevorzugt 0,05 bis 0,5%.

[0064] Bevorzugte Polymer-Additive für flammgeschützte Polymerformmassen und flammgeschützte Polymer-Formkörper sind UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Antistatika, Nukleierungsmittel, Verstärkungsmittel, Füllstoffe und/oder Synergisten.

[0065] Die Erfindung betrifft auch Polymerformkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend 1 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen
50 bis 99 Gew.-% polystyrolbasierendes Polymer oder Mischungen derselben

4 bis 60 Gew.-% Polymeradditive
0 bis 60 Gew.-% Füllstoff.

[0066] Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymer-Formkörper als Lampenteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

[0067] Die Erfindung betrifft auch eine Intumeszenz-Flammschutz-Beschichtung enthaltend 1 bis 50% der erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen, sowie 50 bis 99 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, Bindemittel, Schaumbildner, Füllstoffe, Dialkylphosphinsäuresalze und/oder Polymeradditive.

[0068] Bevorzugt entstammen die Polymere aus der Gruppe der thermoplastischen Polymere wie Polyester, Polystyrol oder Polyamid und/oder der duroplastischen Polymere.

[0069] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-Methyl-penten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE), sowie Mischungen davon.

[0070] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

[0071] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Kohlenwasserstoffharze (z. B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

[0072] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polystyrol (Polystyrol 143E (BASF)), Poly-(p-Methylstyrol), Poly-(alpha-Methylstyrol).

[0073] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Copolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

[0074] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Ppropfcopolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-

Copolymeren, sowie deren Mischungen, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

[0075] Bevorzugt handelt es sich bei den Styrol-Polymeren um eher grobporigen Schaum wie EPS (expandiertes Polystyrol), z. B. Styropor (BASF) und/oder feinporigeren wie XPS (Extrudierter Polystyrol-Hartschaum), z. B. Styrodur® (BASF). Bevorzugt sind Polystyrolschaumstoffe wie z. B. Austrotherm® XPS, Styrofoam® (Dow Chemical), Floormate®, Jackodur®, Lustron®, Roofmate®, Styropor®, Styrodur®, Styrofoam®, Sagex® und Telgopor®.

[0076] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlórsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

[0077] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polymere, die sich von alpha-, betaungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile und Copolymere der genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymer.

[0078] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit Olefinen.

[0079] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

[0080] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

[0081] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

[0082] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

[0083] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 2/12, Polyamid 4 (Poly-4-aminobuttersäure, Nylon® 4, Fa. DuPont), Polyamid 4/6 (Poly(tetramethylenadipamid), Poly-(tetramethylen-adipinsäurediamid), Nylon® 4/6, Fa. DuPont), Polyamid 6 (Polycaprolactam, Poly-6-aminohexansäure, Nylon® 6, Fa. DuPont, Akulon® K122, Fa. DSM; Zytel® 7301, Fa. DuPont; Durethan® B 29, Fa. Bayer, Polyamid 6/6 ((Poly(N,N'-hexamethylenadipindiamid), Nylon® 6/6, Fa. DuPont, Zytel® 101, Fa. DuPont; Durethan® A30, Durethan® AKV, Durethan® AM, Fa. Bayer; Ultramid® A3, Fa. BASF), Polyamid 6/9 (Poly(hexamethylennonanediamid), Nylon® 6/9, Fa. DuPont), Polyamid 6/10 (Poly(hexamethylensebacamid), Nylon® 6/10, Fa. DuPont), Polyamid 6/12 (Poly(hexamethylendodecanediamid), Nylon® 6/12, Fa. DuPont), Polyamid 6/66 (Poly(hexamethylenadipamid-co-caprolactam), Nylon® 6/66, Fa. DuPont), Polyamid 7 (Poly-7-aminooheptansäure, Nylon® 7, Fa. DuPont), Polyamid 7,7 (Polyheptamethylenpimelamid, Nylon® 7,7, Fa. DuPont), Polyamid 8 (Poly-8-aminooctansäure, Nylon® 8, Fa. DuPont), Polyamid 8,8 (Polyoctamethylensubramid, Nylon® 8,8, Fa. DuPont), Polyamid 9 (Poly-9-aminononansäure, Nylon® 9, Fa. DuPont), Polyamid 9,9 (Polynonamethylenazelaamid, Nylon® 9,9, Fa. DuPont), Polyamid 10 (Poly-10-amino-decansäure, Nylon® 10, Fa. DuPont), Polyamid 10,9 (Poly(decamethylenazelaamid), Nylon® 10,9, Fa. DuPont), Polyamid 10,10 (Polydecamethylensebacamid, Nylon® 10,10, Fa. DuPont), Polyamid 11 (Poly-11-aminoundecansäure, Nylon® 11, Fa. DuPont), Polyamid 12 (Polylauryllactam, Nylon® 12, Fa. DuPont, Grillamid® L20, Fa. Ems Chemie), aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylen-diamin und Iso- und/oder Terephthalsäure (Polyhexamethylenisophthalamid, Polyhexamethylenterephthalamid) und

gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid; Blockcopolymeren der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

[0084] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

[0085] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat (Celanex® 2500, Celanex® 2002, Fa. Celanese; Ultradur®, Fa. BASF), Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

[0086] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polycarbonate und Polyestercarbonate.

[0087] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

[0088] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

[0089] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

[0090] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

[0091] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.

[0092] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

[0093] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z. B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.

[0094] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM (Polypropylen/Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), Polyamid/EPDM oder ABS (Polyamid/Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder Acrylnitril-Butadien-Styrol), PVC/EVA (Polyvinylchlorid/Ethylenvinylacetat), PVC/ABS (Polyvinylchlorid/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PVC/MBS (Polyvinylchlorid/Methacrylat-Butadien-Styrol), PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PBTP/ABS (Polybutylenterephthalat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PC/ASA (Polycarbonat/Acrylester-Styrol-Acrylnitril), PC/PBT (Polycarbonat/Polybutylenterephthalat), PVC/CPE (Polyvinylchlorid/chloriertes Polyethylen), PVC/Acrylate (Polyvinylchlorid/Acrylate), POM/thermoplastisches PUR (Polyoxymethylen/thermoplastisches Polyurethan), PC/thermoplastisches PUR (Polycarbonat/thermoplastisches Polyurethan), POM/Acrylat (Polyoxymethylen/Acrylat), POM/MBS (Polyoxymethylen/Methacrylat-Butadien-Styrol), PPO/HIPS (Polyphenylenoxid/High impact polystyrol), PPO/PA 6.6 (Polyphenylenoxid/Polyamid 6.6) und Copolymeren, PA/HDPE (Polyamid/High Density Polyethylen), PA/PP (Polyamid/Polyethylen), PA/PPO (Polyamid/Polyphenylenoxid), PBT/PC/ABS (Polybutylenterephthalat/Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol) und/oder PBT/PET/PC (Polybutylenterephthalat/Polyethylenterephthalat/Polycarbonat).

[0095] Geeignete zur Herstellung von Polymerformmassen einsetzbare Compoundieraggregate sind Einwellenextruder bzw. Einschnckenextruder z. B. der Fa. Berstorff GmbH, Hannover und oder der Fa. Leistritz, Nürnberg sowie Mehrzonenschncken-Extruder mit Dreizonenschncken und/oder Kurzkompressionsschncken.

cken und Doppelschneckenextruder z. B. der Fa. Coperion Werner & Pfeleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart (ZSK 25, ZSK 30, ZSK 40, ZSK 58, ZSK MEGAcompounder 40, 50, 58, 70, 92, 119, 177, 250, 320, 350, 380) und/oder der Fa. Berstorff GmbH, Hannover, Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nürnberg.

[0096] Wirksame Schneckenlängen (L) sind bei Einwellenextrudern bzw. Einschneckenextrudern 20 bis 40D und bei bei Mehrzonenschneckenextrudern z. B. 25D mit Einzugszone (L = 10D), Übergangszone (L = 6D), Ausstoßzone (L = 9D); bei Doppelschneckenextrudern 8 bis 48D.

[0097] Geeignete Compoundieraggregate sind auch Ko-Kneter z. B. von Fa. Coperion Buss Compounding Systems, CH-Pratteln, z. B. MDK/E46-11D und/oder Laborkneter (MDK 46 der Firma Buss, Schweiz mit L = 11D).

[0098] Einsetzbare Compoundieraggregate sind auch Compounder mit gegenläufiger Doppelschnecke z. B. Compex 37- bzw. -70-Typen der Fa. Krauss-Maffei Berstorff sowie Ring-Extruder z. B. der Fa. 3 + Extruder GmbH, Laufen mit einem Ring von drei bis zwölf kleinen Schnecken, die um einem statischen Kern rotieren und/oder Planetwalzenextruder z. B. der Fa. Entex, Bochum und/oder Entgasungs-Extruder und/oder Kaskadenextruder und/oder Maillefer-Schnecken.

Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammgeschützten Kunststoffformmassen und Kunststoff-Formkörpern

[0099] Die Flammschutzkomponenten wurden mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260°C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 280°C (PA 66-GV) eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

[0100] Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) bei Masstemperaturen von 240 bis 270°C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 290°C (PA 66-GV) zu Prüfkörpern verarbeitet.

[0101] An Prüfkörpern aus jeder Mischung wurden die Brandklasse UL 94 (Underwriter Laboratories) an Probekörpern der Dicke 1,5 mm bestimmt. Nach UL 94 ergeben sich folgende Brandklassen:

V-0: kein Nachbrennen länger als 10 sec, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 50 sec, kein brennendes Abtropfen, kein vollständiges Abbrennen der Probe, kein Nachglühen der Proben länger als 30 sec nach Beflammungsende.

V-1: kein Nachbrennen länger als 30 sec nach Beflammungsende, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 250 sec, kein Nachglühen der Proben länger als 60 sec nach Beflammungsende, übrige Kriterien wie bei V-0.

V-2: Zündung der Watte durch brennendes Abtropfen, übrige Kriterien wie bei V-1. Nicht klassifizierbar (nkl)
: Erfüllt nicht die Brandklasse V-2.

Test der thermischen Stabilität und Phosphinbildung

[0102] Ein wichtiges Kriterium für die thermische Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen ist die Temperatur bei der Zersetzung eintritt und giftiges Phosphin (PH₃) gebildet wird. Dessen Freisetzung muss bei der Herstellung von flammgeschützten Polymeren absolut vermieden werden. Zur Bestimmung wird eine Materialprobe in einem Röhrenofen unter strömendem Stickstoff (30 l/g) erhitzt, indem die Temperatur stufenweise angehoben wird. Die Zersetzungstemperatur ist erreicht, wenn mit einem Nachweiseröhrchen der Fa. Dröger mehr als 1 ppm PH₃ (Kurzzeiteröhrchen auf Phosphorwasserstoff) nachgewiesen werden kann.

Bestimmung des Kristallwassergehaltes (Restfeuchte)

[0103] Eine Probe wird in einem auf 300°C geheizten Muffelofen der Fa. Nabertherm 15 Minuten bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die Masse des Rückstandes bezogen auf die Einwaage ergibt, in Prozent gerechnet und von 100 subtrahiert, den Gewichtsverlust.

[0104] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert. Weitere Angaben (Einwaagen, Bedingungen, Ausbeuten und Analysen) finden sich in den Tabellen 1 und 2.

Beispiel 1

[0105] 674 g Aluminiumhydroxid, 1511 g 70 Gew.-%ige phosphorige Säure, 361 g 25 Gew.-%ige Schwefelsäure und 11.067 g vollentsalztes Wasser werden in einem 16 l-Hochdruckrührbehälter der Fa. Pfaudler vorgelegt, auf 150°C erhitzt und 3 h gerührt. Die entstandene Suspension wird abgelassen und mittels beheizbarem Seitz-Druckfilter bei 80°C filtriert und mit vollentsalztem Wasser gewaschen, redispersiert und nochmals gewaschen, dann bei 220°C getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird eine erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH_3 -Bildung ab 360°C) erhalten.

Beispiel 2

[0106] Wie in Beispiel 1 werden Aluminiumhydroxid, 70 Gew.-%ige phosphorige Säure, 25 Gew.-%ige Schwefelsäure und 11.067 g vollentsalztes Wasser vorgelegt, auf 150°C erhitzt und 23 h gerührt, dann 688 g 25 Gew.-%ige Natronlauge zugegeben und 1 h gerührt. Wie in Beispiel 1 wird die Suspension abgelassen, filtriert, gewaschen und getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird eine erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH_3 -Bildung ab 380°C) erhalten.

Beispiel 3

[0107] Wie in Beispiel 1 werden Aluminiumhydroxid, 70 Gew.-%ige phosphorige Säure und vollentsalztes Wasser vorgelegt, auf 120°C erhitzt und 6 h gerührt. Während der Reaktionszeit wird der pH-Wert der Lösung durch Zudosierung von 1237 g 25 Gew.-%ige Schwefelsäure auf $\text{pH} = 1$ gehalten. Kurz vor Reaktionsende werden 1054 g 25 Gew.-%ige Natronlauge zugegeben. Wie in Beispiel 1 wird die Suspension abgelassen, filtriert, gewaschen und getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird eine erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH_3 -Bildung ab 380°C) erhalten.

Beispiel 4

[0108] Wie in Beispiel 1 werden Aluminiumhydroxid, 70 Gew.-%ige phosphorige Säure und vollentsalztes Wasser vorgelegt, auf 100°C erhitzt und 24 h gerührt. Während der Reaktionszeit wird der pH-Wert der Lösung durch Zudosierung von 361 g 25 Gew.-%ige Schwefelsäure auf $\text{pH} = 1,5$ gehalten. Wie in Beispiel 1 wird die Suspension abgelassen, filtriert, gewaschen und getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird eine erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH_3 -Bildung ab 380°C) erhalten.

Beispiel 5 (Vergleich)

[0109] Ein nicht erfindungsgemäßes, käufliches Aluminiumphosphit zeigt im Vergleich eine geringere thermische Stabilität (PH_3 -Bildung ab 320°C).

Flammgeschützte Polymerformmassen und Polymerformkörper

[0110] Mit 50 Gew.-% Polyamid 66-Polymer, 30 Gew.-% Glasfasern, 3,6 Gew.-% erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach Beispiel 3 und 16,4 Gew.-% Aluminiumdiethylphosphinat Exolit® OP1230 (Fa. Clariant) werden nach den genannten allgemeinen Vorschriften flammgeschützte Polymerformmassen und flammgeschützte Polymerformkörper in Form von UL-94-Probestäben hergestellt. Der UL-94-Test ergibt V-0-Klassifizierung.

[0111] Mit 50 Gew.-% Polybutylenterephthalat-Polymer, 30 Gew.-% Glasfasern, 3,6 Gew.-% erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach Beispiel 3 und 16,4 Gew.-% Aluminiumdiethylphosphinat Exolit® OP1240 (Fa. Clariant) werden nach den genannten allgemeinen Vorschriften flammgeschützte Polymerformmassen und flammgeschützte Polymerformkörper in Form von UL-94-Probestäben hergestellt. Der UL-94-Test ergibt V-0-Klassifizierung.

Tabelle 1 Einwaagen und Reaktionsbedingungen

	Einwaagen					Bedingungen	
Beispiel	Wasser [g]	phosphorige Säure [g]	Aluminiumhydroxid [g]	Schwefelsäure 25% [g]	Natronlauge 25% [g]	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]
1	11067	1511	674	361	-	150	3
2	11067	1511	674	361	688	150	24
3	11067	1511	674	1237	1054	120	6
4	11067	1511	674	361	-	100	24
5 (Vgl.)	Aluminiumphosphit						

Aluminiumhydroxid: Hydral® 710, Fa. Caldic

Tabelle 2 Analysenergebnisse, Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Produkte, Testergebnisse

Bei- spiel	Analysen				Zus. der Aluminiumphosphit-Mischungen				Gewichts- verlust (Gew.-%, 300 °C)	PH ₃ - Bildung	Ausbeute
	Aluminium	Phosphor	Natrium	Sulfat	Aluminium- phosphit	Aluminium- hydroxid	Natrium	Sulfat			
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	°C	[%]
1	18,3	30,6	0,007	0,993	96,7	1,4	0,007	0,093	1,27	360	95,3
2	18,7	30,3	0,340	0,087	95,8	3,0	0,340	0,087	0,60	380	97,8
3	17,2	29,5	5,000	0,190	93,2	0,1	5,000	0,190	0,82	380	95,1
4	18,4	29,2	0,003	3,000	92,3	4,0	0,003	3,000	0,60	360	94,7
5 (Vgl.)					96,0	4,0				320	

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 19614424 A [\[0062\]](#)
- DE 19734437 A [\[0062\]](#)
- DE 19737727 A [\[0062\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Yang. Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong (2006)
22 (Suppl.), 79–81 [\[0004\]](#)

Patentansprüche

1. Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen, enthaltend
80 bis 99,898 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I)



worin x 0 bis 4 bedeutet,
0,1 bis 10 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,002 bis 10 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

2. Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend 88 bis 99,79 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I), worin x 0 bis 4 bedeutet,
0,2 bis 5 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,01 bis 7 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend 94 bis 99,4 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I), worin x 0 bis 0,1 bedeutet,
0,3 bis 3 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,3 bis 3 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

4. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den schwerlöslichen Aluminiumsalzen um Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydroxychlorid, Polyaluminiumhydroxyverbindungen, Aluminiumcarbonate, Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), Dihydroxyaluminiumnatriumcarbonat ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), Aluminiumoxide, Aluminiumoxid-Hydrat, gemischte Aluminiumoxidhydroxide, basisches Aluminiumsulfat und/oder Alunit handelt.

5. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Fremdionen um Chloride, komplexe Chloride, Bromide; um Hydroxide, Peroxide, Peroxidhydrate, Sulfite, Sulfate, Sulfathydrate, saure Sulfate, Hydrogensulfate, Peroxosulfate, Peroxodisulfate; um Nitrate; um Carbonate, Percarbonate, Stannate; um Borate, Perborate, Perborathydrate; um Formiate, Acetate, Propionate, Lactate und/oder Ascorbate; und/oder um Kationen der Elemente Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Pb, Sn, Cu, Zn, La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co und/oder Ni handelt.

6. Verfahren zur Herstellung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verhältnis 2,5 bis 3,5 mol einer nichtsalzartige Phosphorquelle mit 2 mol schwerlöslichem Aluminiumsalz in Gegenwart einer Hilfssäure bei 50 bis 180°C in einem Lösungsmittel und einer Feststoffkonzentration von 2 bis 60% kristallisiert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den schwerlöslichen Aluminiumsalzen um Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydroxychlorid, Polyaluminiumhydroxyverbindungen, Aluminiumcarbonate, Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), Dihydroxyaluminiumnatriumcarbonat ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), Aluminiumoxide, Aluminiumoxid-Hydrat, gemischte Aluminiumoxidhydroxide, basisches Aluminiumsulfat und/oder Alunit und es sich bei nichtsalzartigen Phosphorquelle um phosphorige Säure, Phosphortrioxid, Phosphortrichlorid und/oder Hypophosphit handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Hilfssäure um Salzsäure, hypochlorige Säure, chlorige Säure, Chlorsäure, Bromwasserstoff, Flusssäure, Jodwasserstoff, Periodsäure, Perchlorsäure, Schwefelsäure, Hydrogensulfat, schweflige Säure, Hydrogensulfite, Peroxoschwefelsäure, Peroxodischwefelsäure; Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Peroxophosphorsäure, hypophosphorige Säure, Kohlensäure, Kieselsäure, Hexafluorkieselsäure, Borsäure und/oder Carbonsäuren handelt.

9. Verwendung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als Sequestrierungsmittel,

als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, in Elektronik-anwendungen.

10. Verwendung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Flammenschutzmittel, insbesondere Flammenschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammenschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammenschutzmittel für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung sowie als Synergist und als Synergist in Flammenschutzmittel-Mischungen.

11. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

12. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% einer Flammenschutzmittel-Mischung, welche 0,1 bis 50 Gew.-% Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 und 50 bis 99,9 Gew.-% Flammenschutzmittel enthält, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

13. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flammenschutzmittel um Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze; um Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemischen davon; um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000; um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin; um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat und/oder Zinkstannat handelt.

14. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flammenschutzmittel um Melam, Melem, Melon, Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder Melempolyphosphat und/oder gemischte Polysalze davon und/oder um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat handelt.

15. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flammenschutzmittel um Aluminiumhypophosphit, Zinkhypophosphit, Calciumhypophosphit, Natriumphosphit, Monophenylphosphinsäure und deren Salze, Mischungen von Dialkylphosphinsäuren und deren Salze und Monoalkylphosphinsäuren und deren Salze, 2-Carboxyethyl-alkylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-arylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethylphenyl-phosphinsäure und deren Salze, Oxa-10-phosphaphenanthrene (DOPO) und dessen Salze und Addukte an para-Benzochinon bzw. Itaconsäure und deren Salze handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen